

氏名 松 山 勇

学 位 の 種 類 学 術 博 士

学 位 授 与 番 号 博甲第 734 号

学 位 授 与 の 日 付 平成元年 3 月 28 日

学 位 授 与 の 要 件 自然科学研究科物質科学専攻

(学位規則第 5 条第 1 項該当)

学 位 論 文 題 目 硫化ストロンチウムにおけるマンガン不純物中心のフォトルミネッセンスおよび鉛イオンによるルミネッセンスの増感に関する研究

論 文 審 査 委 員 教授 中村快三 教授 富島康雄 教授 佐藤三雄
教授 古谷洋一郎 教授 佐藤公行

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

SrS:Mn²⁺系, SrS:Pb²⁺, Mn²⁺系におけるMn²⁺イオンのルミネッセンスを定常的および、過渡的分光手段によって調べた。SrS:Mn²⁺の発光は、80Kにおいて、減衰時間約0.6 ms, および約5.5 msの2つの減衰成分からなる。早い減衰成分の発光帯は565 nm, 遅い方は553 nm付近にピークをもつことが確認された。Mn²⁺濃度の増加とともに、早い成分が急激に増大してゆくことから、これをペアーセンターによる発光帯と同定した。時間分解の手法により、これら2つの発光の励起スペクトルを分離して測定することに成功した。SrS:Pb²⁺, Mn²⁺系においては、Pb²⁺イオンが、Mn²⁺イオンのルミネッセンスに対して増感剤として働く。Mn²⁺濃度の増加に伴い、Pb²⁺発光の減衰時間が急速に減少することから、エネルギー伝達が、共鳴型であると結論された。Pb²⁺イオンのエネルギーは、Mn²⁺のシングルセンターへ選択的に伝わる。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

アルカリ土類カルコゲナイドをMn²⁺イオンで付活した蛍光体は実用とも絡んで興味ある物質である。申請者は硫化ストロンチウム(SrS)を母体とする蛍光体を取り上げ、試料の精製技術および焼成条件を確立した上で、SrS:Mn²⁺, およびSrS:Pb²⁺, Mn²⁺蛍光体において、Mn²⁺イオンの禁制光学遷移によるルミネッセンスを、定常的及び過渡的な分光手段によって詳しく調べている。

SrS:Mn²⁺ の橙色発光は、Mn²⁺ 濃度の増加と共に長波長側にシフトする。この性質を解明するため、申請者はこれまでの静的な測光法の他に、動的な測光法を採用した。すなわち、この発光が約一桁違う時定数をもつ2つの減衰成分からなることを利用して時間分解発光スペクトルを測定し、発光が長波長側の早い減衰成分と、短波長側の遅い減衰成分の2つの近接する発光帯から成ること、及び Mn²⁺ の増加と共に、早い成分の方が遅い成分に比べて急激に増大し、見かけのピークシフトを与えることを明らかにした。これらの事実を基にして、遅い減衰成分を Mn²⁺ イオンの孤立中心、早い成分を対中心による発光帯と同定した。対中心の発光が短い減衰時間を持つことは、クラスターの形成にともなう対称性低下のため、Mn²⁺ の光学遷移におけるスピンおよびパリティの禁制が緩和されるためであると結論した。次に、時間分解の手法により、本研究において初めて Mn²⁺ 対中心発光の励起スペクトルを、孤立中心のものの低エネルギー側に分離して測定することに成功している。

本論文では更に、SrS:Pb²⁺、Mn²⁺ 系において、Mn²⁺ 発光に対する Pb²⁺ イオンの増感作用を調べている。Pb²⁺ イオンを励起したときの、Pb²⁺ の発光強度と、Mn²⁺ の発光強度を、両者の濃度を変化させながら測定し、さらに時間分解の手法を用いることにより、Pb²⁺ イオンの励起エネルギーが Mn²⁺ イオンに共鳴的に伝達されると結論している。このときの Mn²⁺ イオンの発光が、孤立中心の発光スペクトルと一致することから、Pb²⁺ イオンの励起エネルギーは Mn²⁺ の孤立中心へ選択的に伝わるということが明らかになった。

このように、本論文は、綿密な実験と新しい側光法の採用によって、Mn²⁺ 発光における動的な側面を明らかにすることに成功している。その意味で蛍光体の物性研究に寄与するところが少なくない。よって本論文は学術博士の学位論文として価値あるものと認める。